

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11043670 A**

(43) Date of publication of application: **16.02.99**

(51) Int. Cl

C09K 11/08
C09K 11/59
C09K 11/64
C09K 11/78
H01J 9/227
H01J 11/02
H01J 17/04

(21) Application number: **09215825**

(22) Date of filing: **25.07.97**

(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**

(72) Inventor: **MIYAMA TAKASHI**

(54) **COLORED PHOSPHOR PARTICLE, AND COMPOSITION FOR FORMING PHOSPHOR LAYER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain particles which can form a phosphor layer reduced in outdoor daylight reflectance and improved in contrast by fusing a pigment to coat phosphor particles.

SOLUTION: The mean particle diameter of the pigment is preferably at most equal to the mean diameter of phosphor particles. It is desirable that the amount of the pigment fused to coat the phosphor is 0.1-50 wt.%. The pigment preferably has the same type of color as the

luminescent color of the phosphor particles. The use of a black pigment can give a colored phosphor excellent in the effect of reducing the outdoor daylight reflectance. The colored phosphor particles can realize the control of the color forming properties and outdoor daylight reflectance of a phosphor by the thickness of a film of the pigment, so that they can be suitable for use, for example, for a phosphor layer of, e.g. a plasma display panel wherein the fluorescent color formed is observed under outdoor daylight. The composition for forming the phosphor layer consists of the colored phosphor particles, a resin removable by burning, and a solvent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-43670

(43)公開日 平成11年(1999)2月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 09 K 11/08		C 09 K 11/08	H
11/59	C P R	11/59	C P R
11/64	C P M	11/64	C P M
11/78	C P K	11/78	C P K
H 01 J 9/227		H 01 J 9/227	E

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-215825

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(22)出願日 平成9年(1997)7月25日

(72)発明者 三山 貴司

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

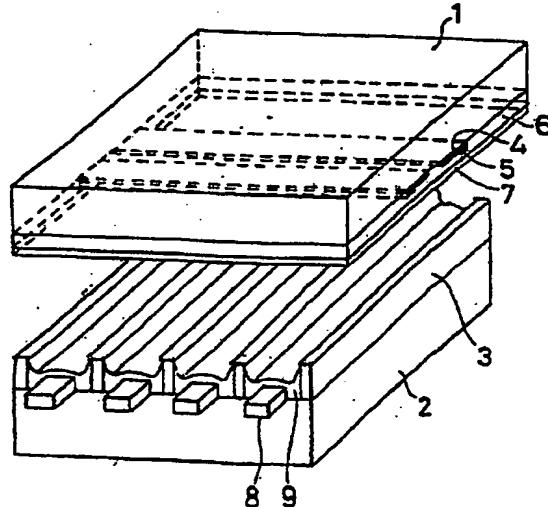
(74)代理人 弁理士 内田 亘彦 (外7名)

(54)【発明の名称】 着色蛍光体粒子、および蛍光体層形成用組成物

(57)【要約】

【課題】 外光反射率を低減すると共にコントラストの向上した蛍光体層を形成できるものであり、特に、プラズマディスプレイパネル、蛍光表示管、ブラウン管、陰極線管等における蛍光体層の形成用として有用な着色蛍光体粒子及び蛍光体層形成用組成物の提供

【解決手段】 本発明の着色蛍光体粒子は、顔料を蛍光体粒子の表面に融着・被覆したものであり、また、蛍光体層形成用組成物は、顔料をその表面に融着・被覆した着色蛍光体粒子と、焼成により除去可能な樹脂及び溶剤とからなるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料を蛍光体粒子の表面に融着・被覆したことを特徴とする着色蛍光体粒子。

【請求項2】 顔料の平均粒子径が蛍光体粒子の平均粒子径以下であり、かつ、該顔料の融着・被覆量が蛍光体粒子に対して0.1重量%～50重量%であることを特徴とする請求項1記載の着色蛍光体粒子。

【請求項3】 顔料が、蛍光体粒子の発光色と同色系であることを特徴とする請求項1、または請求項2記載の着色蛍光体粒子。

【請求項4】 顔料が、黒色顔料であることを特徴とする請求項1、または請求項2記載の着色蛍光体粒子。

【請求項5】 顔料をその表面に融着・被覆した着色蛍光体粒子と、焼成により除去可能な樹脂及び溶剤とからなることを特徴とする蛍光体層形成用組成物。

【請求項6】 蛍光体層が、プラズマディスプレイパネルにおける蛍光体層であることを特徴とする請求項5記載の蛍光体層形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、気体放電を用いた自発光形式の平板ディスプレイであるプラズマディスプレイパネル（以下、PDP）・蛍光表示管・ブラウン管・陰極線管等における蛍光体層の形成に適した着色蛍光体粒子、および蛍光体層形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明が適用される蛍光体層について、PDPを例にして説明する。PDPには交流型（AC）型と直流型（DC）型とがあるが、AC型PDPは、例えば、図1に示すように、2枚のガラス基板1、2が互いに平行に且つ対向して配設されており、両者は背面板となるガラス基板2上に互いに平行に設けられたセル障壁3により一定の間隔に保持されている。前面板となるガラス基板1の背面側には、放電維持電極である透明電極4とバス電極である金属電極5とで構成される複合電極が互いに平行に形成され、これを覆って、誘電体層6が形成されており、さらにその上に保護層（MgO層）が形成されている。また、背面板となるガラス基板2の前面側には介して前記複合電極と直交するようにセル障壁3の間に位置してアドレス電極8が互いに平行に形成されており、さらにセル障壁3の壁面とセル底面を覆うようにして蛍光体層9が設けられている。

【0003】また、図2に示すように下地層10を背面板となるガラス基板2に形成した後、アドレス電極8、誘電体層6'、セル障壁3、蛍光体層9を順次設けた構造とする場合もある。

【0004】このAC型PDPは面放電型であって、両基板間にNe等を主体とするガスを封入した構造を有するものであり、前面板上の複合電極間に交流電圧を印加し、空間に漏れた電界で放電させる構造である。この場

合、交流をかけているために電界の向きは周波数に対応して変化する。そして、この放電により生じる紫外線により蛍光体層9を発光させ、前面板を透過する光を観察者が視認できるものである。なお、DC型PDPにあっては、電極は誘電体層で被覆されていない構造を有する点で相違するが、その放電現象は同一である。DC型、AC型双方とも表示機能や駆動方法の違いにより、レフレッシュ駆動方式とメモリー駆動方式に分類されている。

10 【0005】従来、このようなPDPや、またブラウン管等に用いられている蛍光体は、蛍光体自身が白色であるため外光反射率が高く、蛍光体を発色させてもコントラストを低下させる原因となっている。そのため、このような外光反射率を低下させる方法として、ブラックマトリックスを形成したり、また、酸化ネオジム（Nd₂O₃ガラス、NDフィルター、カラーフィルターを使用する方法、更に、蛍光体層自体を着色する方法が採用されている。

【0006】着色蛍光体層による外光反射率を低下させる方法は、他の方式に比して低コストであり、また、プロセスが簡便である等の利点があるが、顔料と蛍光体粒子とを単に混合したものであるため、顔料と蛍光体粒子とが分離しており、そのため顔料により被覆効果が低く、外光反射率の充分な低減効果が得られない。また、顔料により被覆効果を上げるために、顔料の添加量を多くすると蛍光体粒子への被覆力は大きくなるが、逆に蛍光体の発色強度が低下し、コントラストの低下を招くという問題があり、顔料の添加量による調整も限界がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このような問題点を解消するためになされたものであり、外光反射率を低減すると共にコントラストの向上した蛍光体層を形成できる着色蛍光体粒子、および蛍光体層形成用組成物の提供にある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の着色蛍光体粒子は、顔料を蛍光体粒子の表面に融着・被覆したことを特徴とする。

40 【0009】また、上記の顔料の平均粒子径が蛍光体粒子の平均粒子径以下であり、かつ、該顔料の融着・被覆量が蛍光体粒子に対して0.1重量%～50重量%であることを特徴とする。

【0010】また、上記の顔料が蛍光体粒子の発光色と同色系であることを特徴とする。

【0011】、または請求項2記載の着色蛍光体粒子。

【0012】また、上記の顔料が黒色顔料であることを特徴とする。

【0013】また、本発明の蛍光体層形成用組成物は、顔料をその表面に融着・被覆した着色蛍光体粒子と、焼

成により除去可能な樹脂及び溶剤とからなることを特徴とする。

【0014】上記の蛍光体層が、プラズマディスプレイパネルにおける蛍光体層であることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の着色蛍光体粒子について説明する。着色蛍光体粒子は、顔料をその表面に融着・被覆したものである。

【0016】蛍光体粒子としては、紫外光により励起され発光するものであり、例えば発光色が赤色のものとしては、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YVO_4:Eu$ 、 $Y_2SiO_5:Eu$ 、 $Y_2Al_5O_12:Eu$ 、 $\gamma-Zn_2(PO_4)_2:Mn$ 、 $YBO_3:Eu$ 、 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 、 $Sc_2BO_3:Eu$ 、 $LuBO_3:Eu$ 等が例示され、また、 $Y_2O_3:S:Eu$ 、 $(Zn,Cd)S:Ag+In_2O_3$ 等も挙げられる。

【0017】発光色が緑色のものとしては、 $Zn_2GeO_4:Mn$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn,As$ 、 $BaAl_2O_4:Mn$ 、 $SrAl_2O_4:Mn$ 、 $CaAl_2O_4:Mn$ 、 $YBO_3:Tb$ 、 $BaMgAl_2O_4:Mn$ 、 $BaAl_2O_4:Mn$ 、 $LuBO_3:Tb$ 、 $LaPO_4:Tb$ 、 $GdBO_3:Tb$ 、 $ScBO_3:Tb$ 、 $Sr_2Si_2O_7:Eu$ 等が例示され、また、 $ZnS:Cu,Al$ 、 $ZnS:Eu,Cu,Al,(Zn,Cd)S:Cu,Al,Y,Al,O_2:Ce,Gd_2O_3,S:Tb,Y,Al,O_2:Tb,ZnO:Zn$ 等も挙げられる。

【0018】発光色が青色のものとしては、 $Sr_2(P_2O_7)_2:Eu$ 、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Ce,CaWO_4:Ph$ 、 $BaMgAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 $BaMgAl_2O_4:Eu$ 等が例示される。

【0019】蛍光体粒子が球形の場合には、その粒径としては、平均粒径で $0.1\mu m \sim 15\mu m$ 、好ましくは $0.5\mu m \sim 8\mu m$ である。また、蛍光体粒子は球形以外の形状、例えば平板状であってもよい。

【0020】蛍光体粒子の表面に融着・被覆された顔料は、PDP等の基板作製工程中の焼成時の温度以上の耐熱性を有するものであればよく、例えば、赤色顔料としては、硫セレン化カドミウム、弁柄(Fe_2O_3)、亜酸化銅、カドミウム水銀赤($CdS+HgS$)、クロムバーミリオン、銀朱、アンチモン赤、ヨード赤、ジンクアイアンレッド、モリブデン赤、鉛丹、カドミウムレッド等が挙げられ、緑色顔料としては、クロムグリーン、亜鉛緑、コバルトグリーン、酸化クロム等が挙げられ、青色顔料としては、エメラルドグリーン、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、硫化銅等が挙げられ、黒色顔料としては、チタンブラック、黒色酸化鉄(Fe_3O_4)等が挙げられる。また、複合酸化物系顔料($Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Cu, Sb, As, Bi, Ti, Cd, Al, Ca, Si, Mg, Ba$)等が挙げられる。また、複合酸化物系顔料($Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Cu, Sb, As, Bi, Ti, Cd, Al, Ca, Si, Mg, Ba$)等が挙げられる。

等の2種以上の金属の酸化物からなる顔料)も例示される。

【0021】着色蛍光体粒子における蛍光体粒子の発色性と顔料の着色とは、コントラスト向上の観点からは同色系とさせるとよく、例えば、蛍光体が赤に発色する場合には赤色顔料、青に発色する場合には青色顔料、緑に発色する場合には緑色顔料とするといい。また、黒色顔料とすると外光反射率の低減効果に優れるものとできる。

【0022】蛍光体粒子の表面への着色用顔料の融着・被覆方法としては、メカノフェュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリブトロンシステム「KOSMOS」(川崎重工業社製)、スーパーハイブリッドミル(石川播磨重工業社製)等の粒子複合化装置が使用される。これらの装置は、一般に、粒子の表面改質や粒子形状制御に使用されるものであるが、本発明においては、これらの装置により、蛍光体粒子の周りに顔料を被覆させて被覆型複合粒子化されるものである。これらの装置においては、被覆に使用する顔料の粒径を調整することにより、表面が平滑で、緻密な膜状態の被覆形態ともでき、また、蛍光体粒子の周りに顔料が融着した被覆形態ともできる。

【0023】蛍光体粒子に融着・被覆した顔料粒子の平均粒子径は、蛍光体粒子の平均粒子径以下、好ましくは $0.01\mu m \sim 3\mu m$ とするとよく、 $3\mu m$ を越えると蛍光体の発光を阻害するので好ましくなく、また、 $0.01\mu m$ より小さいと着色の効果が低下し、外光反射率を低下させることができない。また、顔料の融着・被覆量は、蛍光体に対して $0.1\text{重量\%} \sim 50\text{重量\%}$ 、好ましくは $0.5\text{重量\%} \sim 30\text{重量\%}$ の範囲で蛍光体および顔料の平均粒子径の組合せにより、適宜、融着・被覆せるとよく、 50重量\% を越えると蛍光体の発光を阻害するので好ましくなく、また、 0.1重量\% より少ないと着色の効果がなく、また、外光反射率が低下するので好ましくない。蛍光体粒子への顔料の被覆の程度は、上記の粒子複合化装置において制御することが可能である。

【0024】このように顔料をその表面に融着・被覆した着色蛍光体粒子は、平均粒径で $0.1\mu m \sim 15\mu m$ 、好ましくは $0.5\mu m \sim 8\mu m$ のものとされる。

【0025】本発明の着色蛍光体粒子は、顔料を蛍光体粒子表面に融着・被覆したものであるので、蛍光体の発色性と外光反射性を顔料の膜厚で制御することを可能とするものであり、例えば、蛍光発色を外光の下で観察するPDP等における蛍光体層への使用に適したものとできる。

【0026】次に、本発明の蛍光体層形成用組成物は、着色蛍光体粒子と焼成により除去される樹脂および溶剤とからなる。焼成により除去される樹脂はバインダーで

あり、熱可塑性樹脂、感光性樹脂等が挙げられる。

【0027】熱可塑性樹脂は、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロビルアクリレート、n-ブロビルメタクリレート、イソブロビルアクリレート、イソブロビルメタクリレート、sec-ブチルアクリレート、sec-ブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ベンチルアクリレート、n-ベンチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-デシルアクリレート、n-デシルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキプロビルアクリレート、ヒドロキプロビルメタクリレート、ステレン、 α -メチルステレン、N-ビニル-2-ビロリドン等の1種以上からなるポリマーまたはコポリマー、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等が挙げられる。また、水溶性樹脂であるポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルビロリドン、カゼイン等も使用できる。

【0028】熱可塑性樹脂は、着色蛍光体粒子100重量部に対して0.5重量部~30重量部、好ましくは1重量部~20重量部の割合とするとよい。熱可塑性樹脂の割合が0.5重量部より少ないと蛍光体層の保持性が低く、また、30重量部より多いと、焼成後の膜中にカーボンが残り、品質が低下するので好ましくなく、また、蛍光体層をサンドプラス加工によりパターン化する場合にはサンドプラス性が低下する。

【0029】また、塗布液には、その塗布性等を改善するために、可塑剤、分散剤、沈降防止剤、消泡剤、剥離剤、レベリング剤等が添加される。

【0030】可塑剤は、インキの流動性及び乾燥速度の制御を目的として添加され、例えばジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート等のノルマルアルキルフタレート類、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、エチルフタルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、トリ-n-アルキルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル、ジメチルアジベート、ジブチルアジベート、ジ-2-エチルヘキルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジブチルジグ

リコールアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルマレート、アセチルトリマー(2-エチルヘキシル)シトロート、アセチルトリマー-n-ブチルシトロート、アセチルトリブチルシトロート等の脂肪族二塩基酸エステル類、ポリエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキソエート、ポリグリコールエーテル等のグリコール誘導体、グリセロールトリアセテート、グリセロールジアセチルモノラウレート等のグリセリン誘導体、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などからなるポリエステル系、分子量300~3,000の低分子量ポリエーテル、同低分子量ポリ- α -ステレン、同低分子量ポリスチレン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブロキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等の正リン酸エステル類、メチルアセチルリシノレート等のリシノール酸エステル類、ポリ-1,3-ブタンジオールアジベート、エボキシ化大豆油等のポリエステル・エボキシ化エステル類、グリセリントリアセテート、2-エチルヘキシルアセテート等の酢酸エステル類が例示される。

【0031】分散剤、沈降防止剤としては、着色蛍光体粒子の分散性、沈降防止性の向上を目的とするものであり、例えば磷酸エステル系、シリコーン系、ひまし油エステル系、各種界面活性剤等が例示され、消泡剤としては、例えシリコーン系、アクリル系、各種界面活性剤等が例示され、剥離剤としては、例えシリコーン系、フッ素油系、バラフィン系、脂肪酸系、脂肪酸エステル系、ひまし油系、ワックス系、コンパウンドタイプが例示され、レベリング剤としては、例えフッ素系、シリコーン系、各種界面活性剤等が例示され、それぞれ、適宜量添加される。

【0032】上記材料は、メタノール、エタノール、イソブロボノール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等のアノン類、塩化メチレン、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、 α -若しくは β -テルビオネール等のテルベン類、N-メチル-2-ビロリドン

に溶解、又は分散させて、適宜の粘度とされ、塗布液とされる。

【0033】次に、焼成により除去される樹脂が、感光性樹脂である場合の蛍光体層形成用組成物について説明する。

【0034】感光性樹脂は、バインダーポリマーと重合性モノマーとからなり、必要に応じて光開始剤、増感剤、重合停止剤、連鎖移動剤からなる。

【0035】バインダーポリマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の二量体（東亜合成（株）製M-5600）、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸ビニルの酸無水物の1種以上と、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロビルアクリレート、n-ブロビルメタクリレート、イソブロビルアクリレート、イソブロビルメタクリレート、sec-ブチルアクリレート、sec-ブチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ベンチルアクリレート、n-ベンチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-デシルアクリレート、n-デシルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、N-ビニルビロリドンの1種以上からなるポリマー、またはコポリマー、また、これらコポリマーを2種以上混合したものでもよく、また、これらのコポリマーにグリシル基または水酸基を有するエチレン性不飽和化合物を付加させたポリマーが挙げられる。また、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、ポリスチレン、 α -メチルスチレン重合体、1-ビニル-2-ビロリドン重合体、又はこれらの共重合体等も挙げられる。

【0036】得られる感光性樹脂組成物を稀アルカリ現像型とするには、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸を共重合させ、酸価が50～150mg KOH/gとされる。バインダーポリマーの重量平均分子量は3,000～200,000、好ましくは10,000～100,000である。

【0037】重合性モノマーとしては、少なくとも1つの重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する化合物が挙げられる。例えばアリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブキシエチルアクリレート、ブキシエチングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロベンタニルアクリレート、ジシクロベンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシルアクリレート、

2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブロビルアクリレート、イソボニルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ベンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,3-ブロバンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートのプロピレングリコール変性体、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシブロビルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリアクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタンジオールジアクリレート、ジアリルスマート、1,10-デカンジオールジメチルアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、及び上記のアクリレート体をメタクリレート体に変えたもの、 γ -メタクリロキシブロビルトリメトキシラン、1-ビニル-2-ビロリドン等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。

【0038】重合性モノマーの使用量は、架橋性バインダーポリマー100重量部に対して20重量部～200重量部含有させるとよい。

【0039】また、光開始剤としては、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、 α -アミノアセトフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルブロビオフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソブロビルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロロアントラキノン、アントロン、ベンズアントロ

ン、ジベンズスペロン、メチレンアントロン、4-アジドベンジルアセトフェノン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサン、2-フェニル-1, 2-ブタジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-ブロバンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-ブロバントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシブロバントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-ブロバン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1, 2, 4-ジエチルチオキサントン、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、n-フェニルチオアクリドン、4, 4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンゾチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイル、エオシン、メチレンブルー等の光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミン等の還元剤の組合せ等が挙げられる。また、これらの光開始剤の1種または2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0040】感光性樹脂は、ネガ型の場合、着色蛍光体粒子100重量部に対して5重量部~60重量部、好ましくは10重量部~40重量部の割合で含有させるとよい。感光性樹脂が60重量部より多いと、焼成後の膜中にカーボンが残り、品質が低下するので好ましくない。

【0041】また、塗液には、必要に応じて上述した可塑剤、分散剤、沈降防止剤、消泡剤、剥離剤、レベリング剤等が添加され、上記同様の溶剤に溶解、又は分散させて塗布液とされる。

【0042】また、蛍光体層形成用組成物を塗布液とする以外に、塗布液をベースフィルム上に塗布して蛍光体層形成層を形成した転写シートとし、蛍光体層形成用転写シートとしてもよい。転写シートを使用してセル内に蛍光体層形成層を充填するには、転写シートをセル上に重ねた後、セルの凹部に合致する凸型金型やロールを使用して蛍光体層形成層をセル内に圧入するとよい。そのため、ベースフィルムとしては、形成用塗液における溶剤に侵されず、また、溶剤の乾燥工程により収縮延伸しないことが必要であるが、また、柔軟性が要求される。

【0043】ベースフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、1, 4-ボリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリスチレン、ポリプロ

ビレン、ポリサルホン、アラミド、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、セロハン、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリイミド、アイオノマー等の各フィルム、シート、更にアルミニウム、銅等の金属箔が例示され、膜厚4μm~400μm、好ましくは4.5μm~200μmである。

【0044】次に、本発明の蛍光体層形成用組成物が適用される例として、PDP作製用基板について説明する。

【0045】次に、本発明の蛍光体層形成方法について、PDP背面板における蛍光体層を例として説明する。

【0046】図1を例として蛍光体層の作製方法について簡単に説明すると、まず、背面板となるガラス基板2上に下地層を介すか、介さないでアドレス電極8をバターン形成する。

【0047】電極の形成方法としては、(1)スバッタ法、真空蒸着法等の薄膜形成プロセスとフォトプロセス

20 を組み合わせる方法、(2)スクリーン印刷法を利用したペーストによる方法、(3)ブレードコート、リバースコート等のコーティング法とフォトプロセスを組み合わせた方法等がある。フォトプロセスとしては、フォトレジストを塗布して乾燥させた後、露光及び現像工程によりバターニングを行う方法、或いは、ドライフィルムレジストを用いて同様にバターニングする方法がある。電極の膜厚としては、例えば、電極材料としてCrを用い、スバッタ法により成膜を行った場合、0.05μm~0.2μm程度であり、成膜されたCr薄膜をフォト

30 レジストを用いてバターニングを行い電極が形成される。なお、電極材料及びバターニング方法はこれらの方に限られるものではない。

【0048】上記いずれかの方法を使用して所定バターンのアドレス電極8を形成した後、バリヤーリブ3を形成する。リブ材としては、酸化鉛を主体とした低融点ガラスの粉末とエチルセルロース等の焼成により除去可能な樹脂と溶剤等を混合したガラスベーストを使用し、スクリーン印刷の重ね刷りによりバターン状のバリヤーリブ3を形成する。或いは、ペタのスクリーン印刷、または

40 ブレードコーティング、リバースコーティング等によりリブ材を全面塗布を行って乾燥させた後、全面にレジストを塗布するか、或いはドライフィルムレジストを貼付し、バリヤーリブ3のバターンに露光および現像してバターニングを行い、その後サンドブラストによりリブ材の不要部分を除去して所定のリブ形状にする。スクリーン印刷法、サンドブラスト法の何れの場合でもその後に焼成を行う。形成するバリヤーリブの高さは10μm~200μm程度である。

【0049】なお、図2に示すような形状のPDPにおいては、その誘電体層6'としては低融点ガラスからな

るガラスベーストを使用して形成されるとよく、また、膜厚としては $1\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ とするとよい。

【0050】このような、PDP基板に蛍光体層を形成するには、塗布液を各セル障壁間における電極12上にスクリーン印刷により塗布形成される。蛍光体層形成用組成物は、その後の乾燥、焼成によりセル中に充分な放電空間が形成されるように、その濃度、塗布量が適宜設定されるとよい。また、塗布方法としては、スクリーン印刷の他にディスペンスコート、ダイコート、ブレードコート、コンマコート、ロールコート、グラビアリバースコート法、スリットリバース法等を使用してもよい。

【0051】また、上記の塗布方法の他に、セル間も含めて塗布、または転写シートを使用して蛍光体層形成層を転写した後、蛍光体層パターン以外の箇所をサンドブラスト用マスクを介してサンドブラスト加工により除去することにより蛍光体層を形成してもよい。サンドブラスト加工は、圧縮気体と混合された研磨剤微粒子を高速で噴射して物理的にエッチングする方法である。

【0052】塗布液が感光性樹脂からなる場合には、上述した熱可塑性樹脂同様の塗布方法に塗布した後、光硬化させてもよく、また、サンドブラスト加工も同様に適用できる。感光性樹脂がアルカリ現像型バインダーポリマーの場合には、セル間も含めて塗布、または蛍光体層形成層を転写した後、蛍光体層パターンを有するフォトマスクを介して露光・現像処理して蛍光体層を形成することができる。

【0053】PDPをカラー表示させるには、赤、緑、*

- ・上記で作製した赤色蛍光体粒子
- ・エチルセルロース（ダウケミカル社製STD-100）

・溶剤（ターピネオール）

を、三本ロールミルC-4・3/4×10（井上製作所製）を使用して混練後、溶剤により希釈し、本発明の蛍光体層形成用組成物（粘度250ボイズ、23°C）を調製した。

【0059】（実施例2）

（発光色が緑の着色蛍光体粒子の作製）緑に発光する蛍光体粒子 $Zn_{1-x}SiO_x : Mn$ （化成オプトニクス社製、平均粒径約3.9μm）200部と、緑色顔料「ダイビロキサイドグリーン#3340（大日精化工業社製、平均粒径0.04μm）10部とを、メカノフェュージョンシステム（ホソカワミクロン社製、型式AM-1※

- ・上記で作製した緑色蛍光体粒子
- ・エチルセルロース（ダウケミカル社製STD-100）

・溶剤（ターピネオール）

を、三本ロールミルC-4・3/4×10（井上製作所製）を使用して混練後、溶剤により希釈し、本発明の蛍光体層形成用組成物（粘度250ボイズ、23°C）を調製した。

* 青のそれぞれの表示部に、各色の塗布液または転写シートを使用して蛍光体層形成層を順次形成するとよい。

【0054】蛍光体層形成層を形成した後、300°C～550°Cに焼成し、蛍光体層とされる。

【0055】このようにして形成された背面板を、図1に示すように前面板と合わせ、封着した後、セル中にネオン、キセノン等のガスを封入することにより、AC型PDPが作製される。

【0056】

10 【実施例】以下、本発明を実施例に従い説明する。実施例中「部」は重量部を示す。

【0057】（実施例1）

（発光色が赤の着色蛍光体粒子の作製）赤に発光する蛍光体粒子 $Y_{1-x}Gd_xBO_3 : Eu$ （化成オプトニクス社製、平均粒径4.7μm）200部と、赤色顔料TOR（大日精化工業社製、平均粒径0.05μm）4部とを、メカノフェュージョンシステム（ホソカワミクロン社製、型式AM-15F）に投入し、ローター回転数1550 rpm、ステータクリアランス2mm、スクレーバークリアランス1mmの操作条件で45分処理し、本発明の赤色蛍光体粒子を作製した。

【0058】原料とした蛍光体粒子の電子顕微鏡写真（2万倍）を図3（a）に、また、顔料を被覆した蛍光体粒子の電子顕微鏡写真（2万倍）を図3（b）に示す。図3（b）から蛍光体粒子表面に赤色顔料が被覆・融着していることが観察される。

（赤色蛍光体層形成用組成物の作製）下記の組成

・ · · 100部

・ · · 8部

※5Fに投入し、ローター回転数1550 rpm、ステータクリアランス2mm、スクレーバークリアランス1mmの操作条件で45分処理し、本発明の緑色蛍光体粒子を作製した。

【0060】原料とした蛍光体粒子の電子顕微鏡写真（2万倍）を図4（a）に、また、本発明の緑色蛍光体粒子の電子顕微鏡写真（2万倍）を図4（b）に示す。図4（b）から蛍光体粒子表面に緑色顔料が被覆・融着していることが観察される。

【0061】（緑色蛍光体層形成用組成物の作製）下記の組成

・ · · 100部

・ · · 8部

・ · · 72部

【0062】（実施例3）

（発光色が青の着色蛍光体粒子の作製）青に発光する蛍光体粒子 $BaMgAl_11O_{19} : Eu$ （化成オプトニクス社製、平均粒径約4.0μm）200部と、青色顔料

「ダイピロキサイドブルー#3450（大日精化工業社製、平均粒径0.04μm）20部と、メカノフェジョンシステム（ホソカワミクロン社製、型式AM-15F）に投入し、ローター回転数1550rpm、ステータクリアランス2mm、スクレーバクリアランス1mmの操作条件で45分処理し、本発明の青色蛍光体粒子を作製した。

*

- ・上記で作製した青色蛍光体粒子 100部
- ・エチルセルロース（ダウケミカル社製STD-100） 8部
- ・溶剤（ターピネオール） 72部

を、三本ロールミルC-4・3/4×10（井上製作所製）を使用して混練後、溶剤により希釈し、本発明の蛍光体層形成用組成物（粘度250ボイズ、23°C）を調※

（比較例1）

実施例1における蛍光体層形成用組成物において、着色蛍光体粒子に代えて

- ・蛍光体粒子(Y, Gd)BO₃:Eu（化成オプトニクス社製、平均粒径4.7μm） 200部
- ・赤色顔料TOR（大日精化工業社製、平均粒径0.05μm） 4部

とをオーダードミックスし、その100部を同様に使用して、蛍光体層形成用組成物を調製した。 ★

（比較例2）

実施例2における蛍光体層形成用組成物において、着色蛍光体粒子に代えて、

- ・蛍光体粒子Zn₂SiO₄:Mn（化成オプトニクス社製、平均粒径約3.9μm） 200部
- ・緑色顔料「ダイピロキサイドグリーン#3340（大日精化工業社製、平均粒径0.04μm） 10部

とをオーダードミックスし、その100部を同様に使用して、蛍光体層形成用組成物を調製した。 ★30

（比較例3）

実施例3における蛍光体層形成用組成物において、着色蛍光体粒子に代えて

- ・蛍光体粒子BaMgAl₁₁O₁₈:Eu（化成オプトニクス社製、平均粒径約4.0μm） 200部
- ・青色顔料「ダイピロキサイドブルー#3450（大日精化工業社製、平均粒径0.04μm） 20部

とをオーダードミックスし、その100部を同様に使用して、蛍光体層形成用組成物を調製した。

【0068】（比較例4）実施例1における蛍光体層形成用組成物において、着色蛍光体粒子に代えて、蛍光体粒子(Y, Gd)BO₃:Eu（化成オプトニクス社製、平均粒径4.7μm）100部を使用し、同様に蛍光体層形成用組成物を調製した。

【0069】（比較例5）実施例2における蛍光体層形成用組成物において、着色蛍光体粒子に代えて、蛍光体粒子Zn₂SiO₄:Mn（化成オプトニクス社製、平均粒径約3.9μm）100部を使用し、同様に蛍光体層形成用組成物を調製した。

【0070】（比較例6）実施例3における蛍光体層形成用組成物において、着色蛍光体粒子に代えて蛍光体粒

* 【0063】原料とした蛍光体粒子の電子顕微鏡写真（2万倍）を図5(a)に、また、本発明の青色蛍光体粒子の電子顕微鏡写真（2万倍）を図5(b)に示す。図4(b)から蛍光体粒子表面に青色顔料が被覆・融着していることが観察される。

【0064】（青色蛍光体層形成用組成物の作製）下記の組成

・ 上記で作製した青色蛍光体粒子 100部

・ エチルセルロース（ダウケミカル社製STD-100） 8部

・ 溶剤（ターピネオール） 72部

※製した。

【0065】

★ 【0066】

★

★

★

★30

子BaMgAl₁₁O₁₈:Eu（化成オプトニクス社製、平均粒径約4.0μm）100部を使用し、同様に蛍光体層形成用組成物を調製した。

40 【0071】（パネル背面板の作製）ガラス基板上に下地層としてELD-1155（奥野製薬工業（株）製）を積層した後、下地層上にアドレス電極としてD-590-HV-MOD（イー・エス・エル日本（株）製）をスクリーン印刷法によりバターニングした。

【0072】次いで、酸化鉛を主体とした低融点ガラスの粉末と、エチルセルロースと溶剤からなるバインダーとを混合したガラスベーストPLS-3550（日本電気硝子（株）製）を使用し、スクリーン印刷の重ね刷りによりバーン状に積層した後、ピーク温度560°Cで50 焼成し、高さ120μmのバリヤーリップを形成し、図1

に示すPDPの背面板を作製した。

【0073】(蛍光体層の形成方法) 上記で得たPDPの背面板におけるセル障壁間に、スクリーン版を使用してスキージにより実施例1～3、比較例1～3、比較例4～6で作製した蛍光体層形成用組成物のそれぞれを充填した後、ピーク温度450°C、30分で焼成し、有機分を焼失させ、これにより、実施例1～3、比較例1～3、比較例4～6の各R、G、Bの組合せの蛍光体層を形成した3種類の背面板を得た。

【0074】(AC型PDPの作製) ガラス基板上に透明電極材料を成膜した後、エッティングにより維持電極を形成し、次いでバス電極を導体ペーストを用いてスクリーン印刷し、焼成して形成し、更に、誘電体層6、MgO層を順次形成して作製した前面板を、上記で作製した背面板と合わせ、封着した後、セル中にネオン、キセノン等のガスを封入してAC型PDPを作製した。

【0075】(評価 1) 各実施例、各比較例の蛍光体層形成用組成物を使用し、ガラス基板上に膜厚25μmとなるように、スクリーン印刷により5×5cmのベタ膜を印刷し、乾燥、ピーク温度450°C、30分で焼成した後、400nm～700nm域における反射率を測定した。反射率の測定には(株)ミノルタ製分光測色計CM-1000を使用した。

【0076】実施例1～3の結果を表1に、比較例1～6の結果を表2に示す。

【0077】

(表1)

	反射率 (%)
実施例1	34.1
2	34.5
3	35.2

(表2)

	反射率 (%)
比較例1	42.1
2	55.1
3	52.9
4	70.6
5	71.9
6	66.8

表1と表2との比較からわかるように、実施例1～3のものは、反射率が低いことがわかる。

【0078】(評価 2) 実施例1～3の各R、G、Bの組合せの蛍光体層を形成した背面板を用いて作製したPDPパネル(本発明パネル)、また、比較例1～3を使用して作製したPDPパネル【比較パネル

(1)】、更に、比較例4～6を使用して作製したPDPパネル【比較パネル(2)】の3種類のPDPについて、暗室下、また、230ルックス照度下での輝度、コントラストを求めた。暗室下での輝度、コントラストを表3に、230ルックス照度下での輝度、コントラストを表4に示す。なお、輝度の単位はcd/m²である。

【0079】

17
(表3)

18

	バックグラ ンド cd/m ²	W輝度 cd/m ²	輝度低下率 ¹⁾ %	コントラス ト %
本発明パネル	1.4	91.0	37.8	65.0
比較パネル(1)	1.8	92.0	37.2	51.1
比較パネル(2)	3.1	146.4	0	47.2

¹⁾ : 未着色品のW輝度を基準とした。

【0080】

(表4)

	バックグラ ンド cd/m ²	W輝度 cd/m ²	反射率 %	コントラス ト %
本発明パネル	9.8	101.8	13.5	10.4
比較パネル(1)	12.2	103.9	18.5	8.5
比較パネル(2)	18.5	161.4	27.1	8.7

表3と表4との比較からわかるように、本発明パネルは、コントラストに優れ、特に表4からみて、外光下での反射率、コントラストに優れるものであることがわかる。

【0081】

【発明の効果】本発明の着色蛍光体粒子及び蛍光体層形成用組成物は、外光反射率を低減すると共にコントラストの向上した蛍光体層を形成できるものであり、特に、プラズマディスプレイパネル、蛍光表示管、ブラウン管、陰極線管等における蛍光体層の形成用として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】AC型プラズマディスプレイパネルを説明するための斜視図である。

* 【図2】AC型プラズマディスプレイパネルの他の例を説明するための断面図である。

【図3】実施例1で作製した着色蛍光体粒子の電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例2で作製した着色蛍光体粒子の電子顕微鏡写真である。

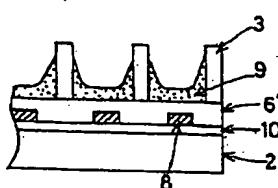
【図5】実施例3で作製した着色蛍光体粒子の電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

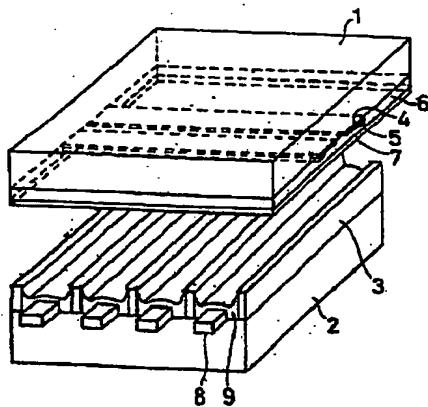
1は前面板、2は背面板、3はセル障壁、4は維持電極、5はバス電極、6、6'は誘電体層、7はMgO層、8はアドレス電極、9は蛍光体層、10は下地層である。

*

【図2】



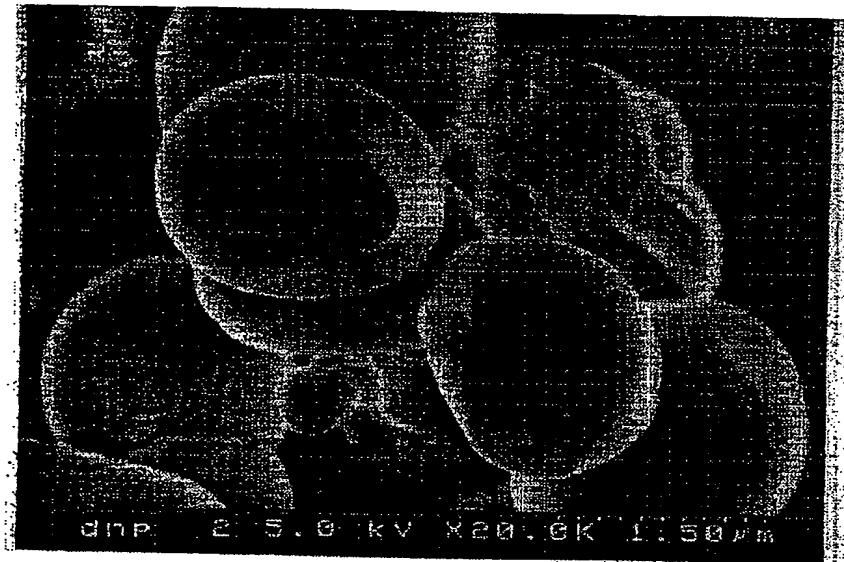
【図1】



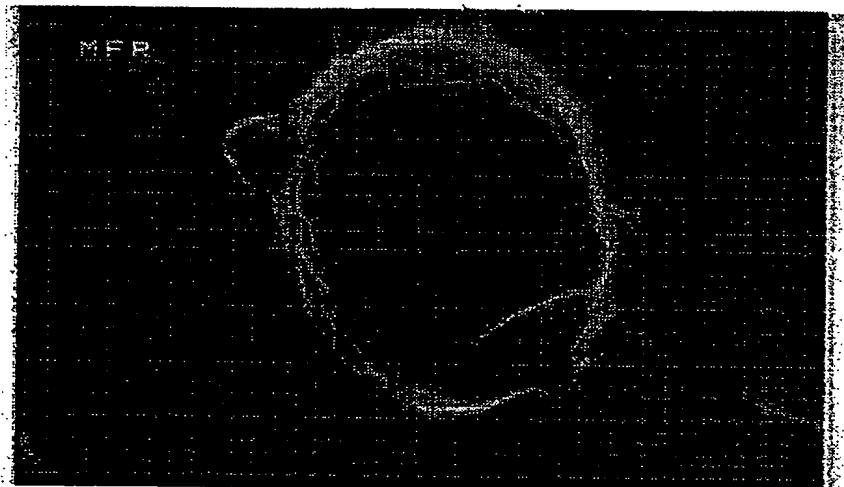
【図3】

図面代用写真

(a)



(b)



【図4】

図面代用写真

(a)



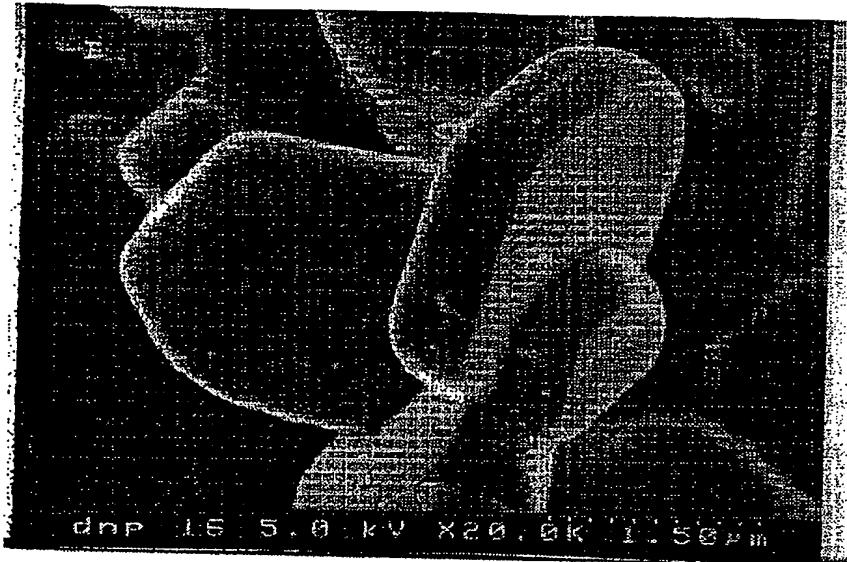
(b)



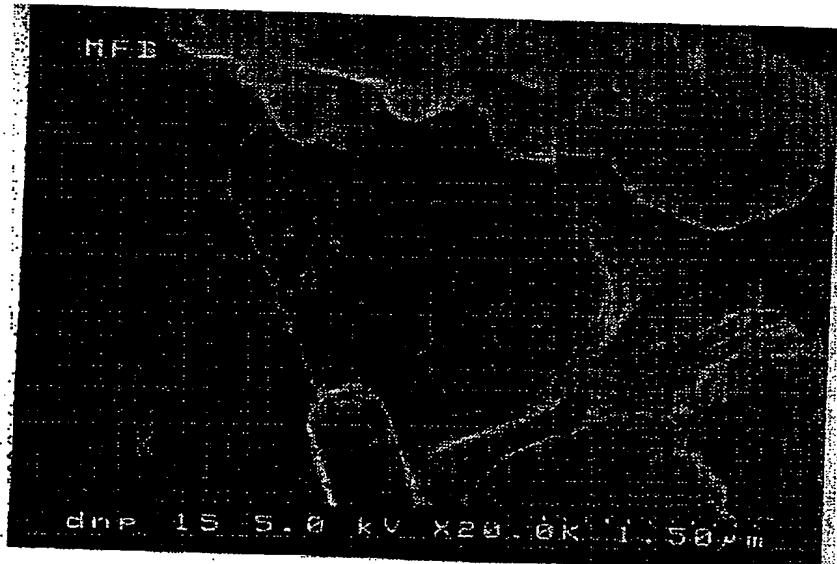
【図5】

図面代用写真

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.*

H 01 J 11/02
17/04

識別記号

F I

H 01 J 11/02
17/04

B

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox